

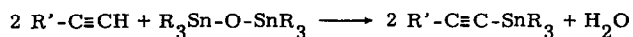
STANNYL-SUBSTITUIERTE ALKINE

W. P. Neumann und F. G. Kleiner

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen


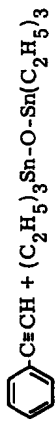

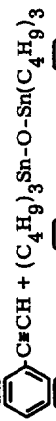


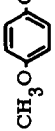
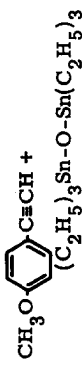

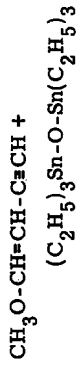
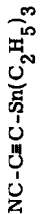
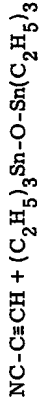
(Received 17 October 1964)

Acetylenverbindungen des Typs $R'-C\equiv C-SnR_3$ finden steigendes Interesse (1, 2). Die Beobachtung einer mitunter überraschend leichten Hydrolyse der Acetylen-Zinn-Bindung (1) veranlaßte uns zu der Prüfung, ob stannyl-substituierte Alkine durch Kondensation des freien Alkins mit Organozinn-oxiden, leicht und rein erhältlichen Ausgangsverbindungen, zugänglich sind. Damit würde ein einfacher und recht schonender Syntheseweg eröffnet, z. B. nach



Tatsächlich verläuft diese Kondensation glatt und mit sehr guten Ausbeuten, wenn man das entstehende Wasser azeotrop aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert, z. B. mit Hilfe von Benzol, oder durch ein wasserbindendes Mittel, z. B. Calcium-hydrid, entfernt. Die folgende Tabelle bringt einige Beispiele und zeigt, daß weitere funktionelle Gruppen, wie Äthylen-, Methoxy- oder Nitril-Gruppen, unverändert in die Stannylverbindung übernommen werden können.

Auch Dibutylzinn-oxid ließ sich in Dioxan analog verwenden, jedoch ist die Reinigung der Reaktionsprodukte noch schwierig. Außer Alkinen lassen sich auch andere C-H-acide Verbindungen so kondensieren, wie qualitative

Stannyl-subst. Alkin	Kp. (°C/Torr)	Reinausbeute % d. Th.	erhalten aus	Bemerkung
	109/0.5	82		a
	129/10 ⁻³	90		a
	(Schmp. 62)	79		a
	119/0.18	90		b, c
	138/13	82		b, c
	126/15 (Schmp. 47)	83		b, c

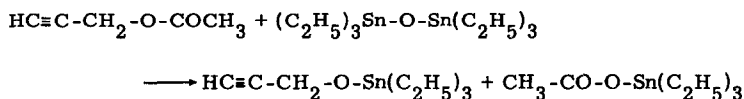
a: Laufendes Abdestillieren des Azeotrops Benzol/Wasser

b: CaH₂ in einer Extraktionshülse im Benzol-Rückfluß

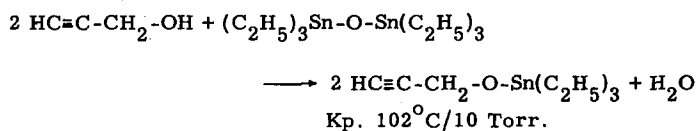
c: Verbindung, die unseres Wissens noch nicht beschrieben wurde.

Versuche mit Fluoren, Methylmalonester (wobei auch die Estergruppen gespalten werden) und Malonsäure-dinitril zeigten.

Mit Propargyl-acetat tritt nicht die erwartete Kondensation ein, sondern spontan, vollständig nach kurzem Kochen in Benzol, eine Esterspaltung:

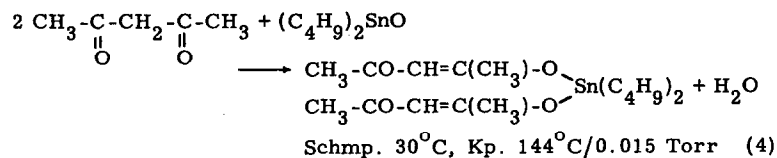
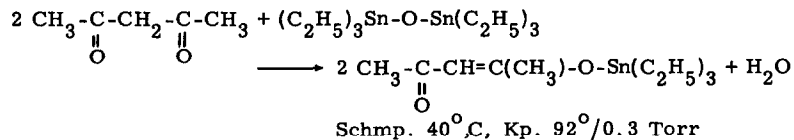


Freier Propargylalkohol bildet mit Stannoxanen zunächst ausschließlich das Alkoholat (die Struktur folgt aus dem IR-Spektrum und dem Abbau mit Acetylchlorid zu Propargyl-acetat und Trialkylzinn-chlorid):



Erst überschüssiges Stannoxan reagiert mit dem Alkin-Wasserstoff-atom (3).

Somit ist verständlich, daß uns auch die Kondensation von Acetyl- und Benzoyl-aceton (in Form der stärker sauren Enole) mit Reinausbeuten von 80-90% d. Th. gelang, z. B.:



Brom in Chloroform wird sofort entfärbt. Identische Produkte entstehen aus Na-acetylacetonat und Organozinn-halogenid. Für die als Enolate angegebene Struktur sprechen ferner die IR-Spektren und der Abbau mit Acetylchlorid zum Enol-acetat.

LITERATUR

- (1) H. Hartmann u. H. Honig, Angew. Chem. 69, 614 (1957); H. Hartmann et al., Naturwiss. 46, 321 (1959); 50, 373 (1963); 51, 215 (1964);
- (2) V. S. Zavgorodnij u. A. A. Petrov, J. allg. Chem. (russ.) 32, 3527 (1962); 33, 2791 (1963); J. F. Lucenko, S. V. Ponomarev u. O. P. Petrij, J. allg. Chem. (russ.) 32, 896 (1962); K. Jones u. M. F. Lappert, Proc. Chem. Soc. (London) 1964, 22; J. G. A. Luijten u. G. J. M. van der Kerk, Rec. trav. chim. Pays-Bas 83, 295 (1964);
- (3) Dies wurde kürzlich auch von M. F. Schostakovskij, V. M. Vlasov u. R. G. Mirskov, J. allg. Chem. (russ.) 34, 1354 (1964), beobachtet.
- (4) Für ein auf anderem Wege erhaltenes Präparat wurde früher Kp. 130-132°C/1.6 Torr angegeben: G. P. Mack u. E. Parker, US-Pat. 2.604.483, C.A. 47, 4358 (1953).